

14.10.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

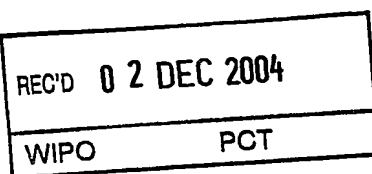
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月14日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-353128  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-353128]

出願人 三菱樹脂株式会社  
Applicant(s):

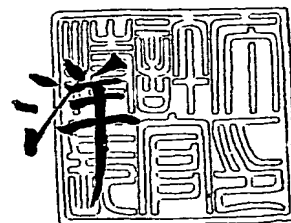


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-310471

【書類名】 特許願  
【整理番号】 150831  
【提出日】 平成15年10月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内  
    【氏名】 田中 一也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内  
    【氏名】 高木 潤  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006172  
    【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072084  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹内 三郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110962  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 市澤 道夫  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 033215  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0107787

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

乳酸系樹脂 (A) と、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのいずれか或いは両方 (B) と、シランカップリング剤によって表面処理を施された金属水酸化物 (C) と、分子量 200～2000 の範囲にあるエステル化合物 (D) とを含有することを第 1 の特徴とし、

JIS K 7110 によるアイゾット衝撃強度が  $5 \text{ kJ/m}^2$  以上であることを第 2 の特徴とし、

JIS K 7191 による荷重たわみ温度が  $50^\circ\text{C}$  以上であることを第 3 の特徴とする難燃性射出成形体。

## 【請求項 2】

(A) (B) (C) 及び (D) の合計質量に占める (B) の質量割合が 5～25% であり、(C) の質量割合が 15～40% であり、(D) の質量割合が 0.1～5% であることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性射出成形体。

## 【請求項 3】

シランカップリング剤が、エポキシシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の難燃性射出成形体。

## 【請求項 4】

(A) (B) (C) 及び (D) の合計質量 100 部に対して、結晶化促進剤 (E) を 0.1～10 質量部含有し、かつ、射出成形時の金型内において、金型温度  $80\sim 130^\circ\text{C}$ 、冷却時間 1～300 秒の条件にて結晶化処理されたものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性射出成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性射出成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸系樹脂を主成分として含有する射出成形体に関し、詳しくは難燃性を有する射出成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックは今や生活と産業のあらゆる分野に浸透し、全世界の年間生産量は約1億トンにも達している。しかし、その大半が使用後廃棄され、これが地球環境を乱す原因の一つとして認識されている。そのため、枯渇性資源の有効活用が近年重要視されるようになり、再生可能資源の利用が重要な課題となって来ている。

【0003】

現在、その解決策として注目されている手段の一つが、植物原料（生分解性）プラスチックの利用である。植物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用し、プラスチック製造時における枯渇性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている点でも注目に値する材料である。その中でも特に、乳酸系樹脂は、澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、しかも透明性・剛性・耐熱性等に優れていることから、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートの代替材料として、家電、OA機器、自動車部品等の射出成形分野において注目されている。

【0004】

ところで、家電、OA機器、自動車部品等の用途においては、火災防止のための難燃性が要求されるが、乳酸系樹脂は、ポリスチレンやABSなどと同様に燃焼し易い樹脂であるため、これらの用途に用いる場合には難燃剤を配合するなどの難燃対策を施す必要がある。

【0005】

従来、ポリスチレンやABS等の場合には、ハロゲン系難燃剤、特に臭素系難燃剤を配合する難燃対策が採られることが多かったが、ハロゲン系難燃剤を配合すると、燃焼時にダイオシン類などの有害ガスが発生するおそれがあり、廃棄物焼却処理やサーマルリサイクルの際の安全性の面で問題があった。

【0006】

かかる観点から、分解ガスを発生しない環境調和型の難燃剤として注目されているのが「金属水酸化物」である。

例えば、特許文献1などには、生分解性プラスチック原料よりなるペレットに水酸化アルミニウム、或いは、水酸化マグネシウムを30～50wt%配合することにより難燃性を付与する方法が開示されている。

【0007】

しかし、金属水酸化物を難燃剤として生分解性プラスチックに配合すると、金属水酸化物が破壊の開始点となって耐衝撃性が低下するという課題が次第に明らかになってきた。

【0008】

耐衝撃性の改良に関しては、例えば特許文献2において、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネート／アジペート共重合体などを配合する手段が開示されている。

しかしながら、金属水酸化物を配合した系では、これらの脂肪族ポリエステルを多量に配合する必要があるため、それに起因する射出成形体の軟質化（弾性率低下）及び耐熱性の低下が生じ、耐熱性が必要とされる用途に用いることが難しくなるという新たな問題が生じることが分ってきた。

【0009】

そのほか、特許文献3には、ポリ乳酸に耐衝撃性改良剤を添加し結晶化処理することにより耐衝撃性を改良する方法が提案されているが、耐衝撃性改良剤が可塑剤として作用し

射出成形体の耐熱性が低下してしまう。

【特許文献1】特開平8-252823

【特許文献2】特開平10-87976

【特許文献3】特開平11-116784

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで本発明は、難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えた難燃性射出成形体を提供せんとする。言い換えれば、軟らかくせずに耐衝撃性を高めた難燃性射出成形体を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、効果の高い本発明を完成するに至った。

本発明は、乳酸系樹脂(A)と、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステル of いずれか或いは両方(B)と、シランカップリング剤によって表面処理を施された金属水酸化物(C)と、分子量200~2000の範囲にあるエステル化合物(D)とを含有してなる難燃性射出成形体を提案する。

【0012】

乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び/又は芳香族脂肪族ポリエステル(B)と共に、シランカップリング剤によって表面処理してなる金属水酸化物(C)と分子量200~2000のエステル化合物(D)とを配合することにより、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性を乳酸系樹脂射出成形体に与えることができ、配合比率等を調整することで、JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が5 kJ/m<sup>2</sup>以上で、かつJIS K 7191による荷重たわみ温度が50℃以上で、難燃性に優れた難燃性射出成形体を得ることができる。

【0013】

射出成形体中に金属水酸化物を配合すると、難燃性は向上するものの、金属水酸化物が破壊の開始点となって耐衝撃性が低下することになるが、分子量200~2000のエステル化合物(D)をとともに配合することによって、耐衝撃性の低下を防ぎつつ耐熱性を維持することができるようになる。言い換えれば、射出成形体を軟らかくせずに耐衝撃性を高めることができる。このような効果を得られる理由としてはおそらく、金属水酸化物(C)の回り(界面付近)にエステル化合物(D)が集まり、局所的に柔軟化させるものの射出成形体全体としては軟らかくならず、耐熱性が維持されるものと考えられる。

乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び/又は芳香族脂肪族ポリエステル(B)を配合しないと、なぜか上記のような大きな効果を得ることができないことを確認している。

【0014】

本発明はさらに、上記の(A)(B)(C)及び(D)に更に結晶化促進剤(E)を配合した上で、射出成形時に結晶化処理してなる難燃性射出成形体を提案する。

射出成形体の耐熱性をさらに向上させるためには結晶化処理を行うことが好ましい。但し、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の場合には結晶化速度が非常に遅いため、結晶化促進剤を配合して結晶化を促進させるのが好ましい。

【0015】

なお、本発明における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の範囲に含まる意を包含するものである。

また、本明細書において「主成分とする」の意は、その成分が組成物中で50質量%、特に70質量%以上を占める成分である意である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

#### 【0017】

本発明の一実施形態に係る難燃性射出成形体は、乳酸系樹脂(A)と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステル(B)と、シランカップリング剤によって表面処理を施された金属水酸化物(C)と、エステル化合物(D)とを含有する組成を備えるものである。

#### 【0018】

(乳酸系樹脂)

本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、或いは、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ(DL-乳酸)、或いはこれらの二種類以上の組合せからなる混合体を用いることができる。この時、乳酸系樹脂のDL構成比は、L体:D体=100:0~90:10であるか、若しくはL体:D体=0:100~10:90であるのが好ましく、より好ましくはL体:D体=99.5:0.5~94:6であるか、若しくはL体:D体=0.5:99.5~6:94である。かかる範囲内であれば、耐熱性が得られ易く、広範囲の用途に用いることができる。

#### 【0019】

また、本発明に用いられる乳酸系樹脂は、上記いずれかの乳酸と、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸や脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

この際、乳酸系樹脂に共重合される「 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸」としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられ、乳酸系樹脂に共重合される「脂肪族ジオール」としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、「脂肪族ジカルボン酸」としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

#### 【0020】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法、その他の公知の重合法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、或いはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。この際、ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、或いはL-乳酸とD-乳酸とからなるDL-ラクチドを用いることができ、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

#### 【0021】

なお、本発明に用いられる乳酸系樹脂には、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを加えてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを加えてもよい。

#### 【0022】

本発明に用いられる乳酸系樹脂の質量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。5万以上の分子量であれば好適な実用物性が期待でき、40万以下であれば、熔融粘度が高すぎて成形加工性が劣るという問題もない。

乳酸系樹脂の代表的なものとしては、三井化学製レイシアシリーズ、カーギル・ダウ製Nature Worksシリーズなどを挙げるることができる。

## 【0023】

(乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステル)

本発明においては、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルを上記の乳酸系樹脂に配合（ポリマーブレンド）することが重要である。乳酸系樹脂のみでは、金属水酸化物（C）及びエステル化合物（D）を配合したとしても十分な効果を得ることができないという結果を得ている。

乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルとしては、乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた脂肪族ポリエステル、生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルの挙げることができる。

## 【0024】

[生分解性を備えた脂肪族ポリエステル]

乳酸系樹脂以外の生分解性を備えた脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等を挙げることができる。

## 【0025】

上記「脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル」には、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノールのいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる混合物とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステルを用いることができる。必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップさせて得られるポリマーを用いることもできる。

この脂肪族ポリエステルの質量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、昭和高分子社製ビオノーレシリーズ、イレケミカル社製Enpoleなどを挙げることができる。

## 【0026】

なお、上記脂肪族ポリエステル、すなわち上記脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルと、乳酸系樹脂をエステル交換することで得られる共重合体を用いることもできる。このようにして得られる共重合体も、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用いて所定の分子量に調整することが可能である。

## 【0027】

上記「環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル」には、環状モノマーである $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等のいずれか或いはこれらのうちの二種類以上の組合せからなる成分を重合したものをを用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの質量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

具体的な例としては、ダイセル化学工業社製セルグリーンシリーズが挙げることができる。

## 【0028】

上記「合成系脂肪族ポリエステル」には、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等を用いることができる。

この脂肪族ポリエステルの質量平均分子量の好ましい範囲は、5万から40万、より好ましくは10万から25万である。

## 【0029】

[生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステル]

生分解性を備えた芳香族脂肪族ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪

族ジカルボン酸成分、および脂肪族ジオール成分からなる生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルを挙げることができる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

以上の中でも最も好適に用いることができる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4-ブタンジオールである。

芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとして、ポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(BASF社製エコフレックス)やテトラメチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体(Easman Chemicals製EasstarBio)などが挙げられる。

#### 【0030】

耐衝撃性の改良効果から、上記の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)はいずれも0℃以下であるのが好ましい。

#### 【0031】

脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルの配合量は、脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルの合計で、上記(A)(B)(C)及び(D)合計質量の5~25%、特に10~20%を占めるように設計するのが好ましい。5~25%の範囲内であれば、耐衝撃性向上効果を得ることができ、しかも、軟質化による弾性率の低下や耐熱性の低下を生じることもない。

#### 【0032】

(金属水酸化物)

本発明では、シランカップリング剤によって表面処理が施された金属水酸化物(水和金属化合物)を用いる。

水酸化物の表面をシランカップリング剤で表面処理することで、難燃性向上による配合部数の低減(すなわち、機械物性の低下抑制)、および、樹脂との混練時や射出成形体の成型時における分子量の低下抑制を図ることができる。

#### 【0033】

金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物、酸化スズ水和物、プロゴバイトなどが挙げられる。この中でも、難燃効果、コストの面で水酸化アルミニウムが特に好ましい。

#### 【0034】

シランカップリング剤の種類としては、エポキシシラン、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、イソシアネートシランなどが挙げられるが、エポキシシランを用いることが特に好ましい。

シランカップリング剤以外の、例えば、チタネートカップリング剤、高級脂肪酸などでは、樹脂との密着性が悪いため、難燃性を発現させることが困難である。

#### 【0035】

また、上記の水和金属化合物に加えて、難燃助剤を配合することで、さらに難燃効率を向上させることができる。難燃助剤の具体的な例としては、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、硝酸鉄、硝酸銅、スルホン酸金属塩などの金属化合物、赤リン、高分子量リン酸エステル、フォスファゼン化合物などのリン化合物、メラミンシアヌレートなどの窒素化合物、或いは、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、フッ素シリコーンなどのシリコーン化合物等があげられる。

#### 【0036】

金属水酸化物の配合量は、上記(A)(B)(C)及び(D)の合計質量に対して15



～40%、特に20～25%となるように設計するのが好ましい。15～40%の範囲内であれば、難燃性を十分に付与することができ、しかも機械物性が著しく低下することもない。

#### 【0037】

(分子量200～2000のエステル化合物)

本発明においては、射出成形体の耐衝撃性を向上させるために、分子量が200～2000のエステル化合物を配合することが重要である。

#### 【0038】

本発明に用いる「分子量200～2000のエステル化合物」としては、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ(2-エチルヘキシル)ドデカンジオネート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、トリエチルシトレート、ジイソブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)ドデカンジオネート、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート、2-エチルヘキシルベンジルフタレート、ジメチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリブチルトリメリテート、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート、グリセリントリアセテート、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。中でも、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレートが好ましい。

#### 【0039】

上記エステル化合物の分子量は、200～2000の範囲にあることが重要であり、250～1000の範囲にあることが好ましい。分子量が200より低くなると、耐衝撃性の改良効果を得ることが難しくなるばかりか、成形体表面へのエステル化合物のブリードアウトを生じる恐れがある。一方、2000を超えて高分子量になると、耐衝撃性改良効果が得られなくなるばかりか、成形体の耐衝撃性を低下させることとなる。

#### 【0040】

エステル化合物の配合量は、上記(A)(B)(C)及び(D)の合計質量に対して0.1～5%、特に0.5～3%となるように設計するのが好ましい。0.1～5%の範囲内であれば、耐衝撃性向上効果を得ることができ、しかも耐熱性を低下させることもない。エステル化合物の配合量が多くなり過ぎると、エステル化合物が樹脂成分を可塑化するため、耐熱性の低下を生じることとなる。

#### 【0041】

(結晶化促進剤)

本発明の射出成形体においては、耐熱性を向上させるために、上記(A)～(D)に加えて更に結晶化促進剤を配合するのが好ましい。

#### 【0042】

射出成形体の耐熱性を向上させるためには結晶化処理を行うことが好ましいが、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の場合には結晶化速度が非常に遅いため、結晶化促進剤を配合して結晶化時間を短縮するのが好ましい。

#### 【0043】

結晶化促進剤としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノライト、セピオライト、ウィスカー、ガラス繊維、ガラスフレーク、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーンなどのいずれか或いはこれらの二種類以上の組み合わせからなる混合物を挙げることができる。

また、上記無機系結晶化促進剤の表面をチタン酸、脂肪酸、シランカップリング剤などで処理することにより樹脂との接着性を向上させ、無機系結晶化促進剤の効果を向上させ

ることも可能である。

#### 【0044】

結晶化促進剤の配合量は、上記 (A) (B) (C) 及び (D) の合計質量 100 部に対して、0.1～10 質量部、特に 1～5 質量部となるように設計するのが好ましい。0.1～10 質量部の範囲内であれば、耐衝撃性を損ねることなく、結晶化速度の促進効果を付与することができる。これにより、金型内での速やかな結晶化が可能となり、成形サイクルを延長することなく耐熱性に優れた射出成形体を成形することができる。

#### 【0045】

(カルボジイミド化合物)

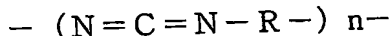
本発明の射出成形体においては、耐加水分解性を付与するために、上記 (A) ～ (D) の配合に更にカルボジイミド化合物を配合するのが好ましい。

#### 【0046】

この際、カルボジイミド化合物としては、芳香族カルボジイミド化合物を配合することが好ましい。脂肪族カルボジイミド化合物でも耐加水分解性を付与することはできるが、芳香族カルボジイミド化合物の方がより効果的に耐加水分解性を付与することができる。

#### 【0047】

カルボジイミド化合物としては、下記一般式の基本構造を有するものが挙げることができる。



なお、上記式において、 $n$  は 1 以上の整数を示し、 $R$  はその他の有機系結合単位、すなわち芳香族、脂肪族、脂環族いずれかの有機系結合単位を示す。また、 $n$  は通常 1～50 の間で適宜決められる。

#### 【0048】

具体例には、ビス (ジプロピルフェニル) カルボジイミド、ポリ (4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ (m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリルカルボジイミド)、ポリ (ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド) 等が挙げられる。該カルボジイミド化合物は、単独、または、2 種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0049】

カルボジイミド化合物の配合量は、上記 (A) (B) (C) 及び (D) の合計質量 100 部に対して 0.1～10 質量部、特に 1～5 質量部となるように設計するのが好ましい。0.1～10 質量部の範囲内であれば、機械物性に影響を与えず、優れた耐加水分解性を付与することができる。

#### 【0050】

(その他の成分)

本発明の効果を損なわない範囲で、さらに熱安定剤、抗酸化剤、UV 吸収剤、光安定剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤等の添加剤を処方することが可能である。

#### 【0051】

(製造方法)

次に、本発明における射出成形体の成形方法について説明する。

#### 【0052】

まず、それぞれ所定量の、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルと、金属水酸化物と、エステル化合物と、必要に応じて結晶化促進剤、カルボジイミドその他の添加剤とを、同一の射出成形機にそれぞれの原料を投入して混合する。具体的には、射出成型機を用いて原料を直接混合して射出成形する方法や、或いは、ドライブレンドした原料を二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作成した後、再度射出成形機を用いて射出成形体を作成する方法などを採用することができる。いずれの方法においても、原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるため、均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。

例えば、乳酸系樹脂と、乳酸系樹脂以外の生分解ポリエステルと、金属水酸化物と、エステル化合物と、必要に応じて結晶化促進剤、カルボジイミドその他の添加剤とを、十分に乾燥させて水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作成すればよい。

この際、熔融押出温度に関しては、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、芳香族脂肪族ポリエステルの混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して適宜設定することが好ましい。実際には160～230℃の温度範囲が通常選択される。

#### 【0053】

上記方法にて作成したペレットは、十分に乾燥して水分を除去した後、以下の方法で射出成形を行えばよい。

#### 【0054】

すなわち、射出成形の方法は、特に限定されないが、代表的には熱可塑性樹脂用の一般射出成形法、ガスアシスト成形法及び射出圧縮成形法等の射出成形法を採用すればよい。その他目的に合わせて、上記の方法以外でインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。

#### 【0055】

射出成形装置は、一般射出成形機、ガスアシスト成形機及び射出圧縮成形機等と、これらに用いられる成形用金型、その付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等とから構成されるが、このような構成のものに限定するものではない。

成形条件は射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるため、熔融樹脂温度を170℃～210℃の範囲で成形することが好ましい。

#### 【0056】

射出成形体を非晶状態で得る場合は、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）の冷却時間を短くする点から、金型温度はできるだけ低温とするのが好ましい。一般的には15℃～55℃で、チラーを用いることも望ましい。しかし、後結晶化時の成形体の収縮及び反り、変形を抑える点では20～40℃の範囲とすることが有利である。

#### 【0057】

射出成形によって得られた成形品の耐熱性をさらに向上させるために、熱処理により結晶化を行うことが有効である。

結晶化の方法としては、事前に温度の上げられた金型に射出成形し、金型内で結晶化させる方法や、射出成形後に金型の温度を上げ金型内で結晶化させる方法、或いは射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーターなどで熱処理する方法などを挙げることができる。この時、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するために、金型、樹脂型などで固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れて、梱包した状態で熱処理を行うこともできる。

#### 【0058】

金型内で結晶化させるためには、加熱した金型内に熔融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持するのが好ましい。

この際、金型温度としては、80℃～130℃、特に90℃～120℃とするのが好ましく、冷却時間としては1～300秒、好ましくは5～30秒である。かかる温度及び冷却時間にて金型内で結晶化処理を行うことで、本発明における射出成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。

#### 【0059】

金型から成形体を取り出した後に結晶化させる場合、熱処理温度は、60～130℃の範囲にするのが好ましく、70～90℃の範囲がより好ましい。熱処理温度が60℃より低いと、成形工程において結晶化が進まず、130℃より高いと、成形体の冷却時において変形や収縮が生じる可能性がある。

加熱時間は、組成及び熱処理温度によって適宜決めるのが好ましい。例えば、70℃の

場合は15分～5時間熱処理するのが好ましい。130℃の場合は10秒～30分熱処理を行うのが好ましい。

#### 【0060】

##### (難燃性射出成形体)

本発明の難燃性射出成形体は、優れた難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えていることを特徴する。

すなわち、JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が $5\text{ kJ/m}^2$ 以上、好ましくは $10\text{ kJ/m}^2$ 以上であり、かつJIS K 7191による荷重たわみ温度が50℃以上、好ましくは55℃以上である物性を備えた難燃性射出成形体である。

#### 【0061】

本発明の射出成形体は、優れた難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えているから、建材、家電製品、OA機器、自動車部品、その他一般成形品として使用することができ、特に耐熱性が要求される用途にも使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す結果は以下の方法で評価を行った。

#### 【0063】

##### (1) 難燃性

長さ135mm×幅13mm×厚さ3mmの試験片を用いて、Underwriters laboratories社の安全標準UL94垂直燃焼試験に基づいて測定を行った。

#### 【0064】

##### (2) 耐衝撃性

JIS K 7110に基づき、2号A試験片（ノッチ付き、 $64\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ ）を作製し、東洋精機製作所製JIS L-Dを用いて23℃におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。

アイゾット衝撃強度の判定は、市販されているABS樹脂の耐衝撃性を基準として $5\text{ kJ/m}^2$ 以上を合格とした。

#### 【0065】

##### (3) 耐熱性

JIS K 7191に基づき、長さ120mm×幅11mm×厚さ3mmの試験片を作製し、東洋精器社製S-3Mを用いて荷重たわみ温度（HDT）の測定を行った。測定は、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力1.80MPaの条件で行った。

荷重たわみ温度の判定は、夏場に変形を生じないことを基準に、50℃以上を合格とした。

#### 【0066】

##### (4) 耐久性

85℃、80%RHの条件で湿熱試験を行い、100時間経過後の分子量保持率を以下の式により算出した。

分子量保持率(%) = (湿熱試験後の質量平均分子量 / 湿熱試験前の質量平均分子量) × 100

分子量保持率に関しては70%以上を実用基準とした。これは、70%を下回るあたりから急激に強度の劣化が進むためである。

#### 【0067】

なお、質量平均分子量の測定は、以下の方法で行った。

東ソー株式会社製HLC-8120GPCを用いて、溶媒クロロホルム、溶媒濃度0.2wt/vol%、溶液注入量200 $\mu$ l、溶媒流速1.0ml/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂を主成分とする樹脂組成物の質量平均分子量を算出した。この際用いた標準ポリスチレンの質量平均分子量は、2000000、670000、110000、35000、10000、4000、600である。

## 【0068】

## (実施例1)

乳酸系樹脂として、カーギル・ダウ社製NatureWorks 4032D (L-乳酸/D-乳酸=98.6/1.4、質量平均分子量20万)、芳香族脂肪族ポリエステルとして、BASF社製ECOFLEX F (ポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)、重量平均分子量12万)、シランカップリング剤によって処理された金属水酸化物として、日本軽金属社製エポキシシランカップリング処理BF013ST (水酸化アルミニウム、平均粒径1 $\mu$ m)、及び、エステル化合物として、田岡化学社製DOZ (ジオクチルアゼレート、分子量; 413) を用い、NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比60:10:29:1の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mm $\Phi$ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを東芝機械製射出成形機IS50E (スクリュウ径25mm) を用い、L200mm $\times$ W30mm $\times$ t3mm及び4mmの板材を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

## 【0069】

- 1) 温度条件: シリンダー温度 (195℃) 金型温度 (20℃)
- 2) 射出条件: 射出圧力 (115MPa) 保持圧力 (55MPa)
- 3) 計量条件: スクリュー回転数 (65rpm) 背圧 (15MPa)

## 【0070】

次に、射出成形体をベーキング試験装置 (大栄科学精器製作所製DKS-5S) 内に静置し、70℃で2時間熱処理を行った。その後、上記射出成形によって得られた板材を長さ135mm $\times$ 幅13mm $\times$ 厚さ3mmに切り出し、燃焼性、耐衝撃性、耐熱性の測定を行った。結果を表1に示す。

## 【0071】

## (実施例2)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0072】

## (実施例3)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比56:10:29:5の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0073】

## (実施例4)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比63:10:24:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0074】

## (実施例5)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比53:10:34:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0075】

## (実施例6)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリン

グ処理BF013ST及びDOZを、質量比53:15:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表2に示す。

【0076】

(実施例7)

乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして、昭和高分子社製バイオノーレ3003（ポリ（ブチレンサクシネート／アジペート）、質量平均分子量20万）を用い、

NatureWorks 4032D、バイオノーレ3003、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表2に示す。

【0077】

(実施例8)

耐衝撃性向上助剤として、ジェイ・プラス社製D620（ポリエステル系化合物、分子量約800）を用い、

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びD620を、質量比58:10:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表2に示す。

【0078】

(実施例9)

結晶化促進剤として、日本タルク社製マイクロエースL1（タルク、平均粒径4.9 $\mu$ m）を用い、

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST、DOZ及びマイクロエースL1を、質量比53:10:29:3:5の割合でドライブレンドした後、三菱重工製40mm $\Phi$ 小型同方向二軸押出機を用いて180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを、東芝機械製射出成形機IS50E（スクリー径25mm）を用い、金型温度100℃、冷却時間（結晶化時間）240秒にて、L200mm $\times$ W30mm $\times$ t3mm及び4mmの板材を射出成形した。

それ以外（シリンダー温度、射出圧力、保持圧力、スクリー回転数、背圧）は実施例1と同じとして評価を行った。結果を表2に示す。

【0079】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A)	NatureWorks 4032D	60	58	56	63	53
(B)	ECOFLEX F	10	10	10	10	10
	ピオノーレ3003					
(C)	エポキシシランカップリン グ処理 BF-013ST	29	29	29	24	34
(D)	DOZ (分子量:413)	1	3	5	3	3
	D620 (分子量:約800)					
(F)	マイクロエースL1					
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	アイソット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	13	15	15	18	10
	荷重たわみ温度 (°C)	59	57	54	54	60

【0080】

【表 2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(A)	NatureWorks 4032D	53	58	58	53
(B)	ECOFLEX F	15		10	10
	ビオノーレ3003		10		
(C)	エポキシシランカップリン グ処理 BF-013ST	29	29	29	29
	ステアリン酸処理 BF-013S				
(D)	DOZ (分子量:413)	3	3		3
	D620 (分子量:約800)			3	
(F)	マイクロエースL1				5
	難燃性 (UL94V)	V-2	V-2	V-2	V-2
	アイソット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	30	10	15	13
	荷重たわみ温度 (°C)	56	57	57	58

## 【0081】

(比較例1)

NatureWorks 4032D、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比68:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表3に示す。

## 【0082】

(比較例2)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理BF013ST及びDOZを、質量比38:30:29:3の割合でドライブレンドした後、実施例1と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表3に示す。

。

## 【0083】

(比較例3)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F及びエポキシシランカップリング処理BF013STを、質量比61:10:29の割合でドライブレンドした後、実



施例 1 と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0084】

(比較例 4)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理 BF013ST 及び DOZ を、質量比 51:10:29:10 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0085】

(比較例 5)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理 BF013ST 及び DOZ を、質量比 77:10:10:3 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0086】

(比較例 6)

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理 BF013ST 及び DOZ を、質量比 47:10:40:3 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0087】

(比較例 7)

エステル化合物として、ジェイ・プラス社製 D645 (ポリエステル系化合物、分子量約 2200) を用い、

NatureWorks 4032D、ECOFLEX F、エポキシシランカップリング処理 BF013ST 及び D645 を、質量比 58:10:29:3 の割合でドライブレンドした後、実施例 1 と同様の方法で射出成形品の作製、評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0088】

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
(A)	NatureWorks 4032D	68	38	61	51	77	47	58
(B)	ECOFLEX F		30	10	10	10	10	10
(C)	エポキシランカブリング 処理 BF-013ST	29	29	29	29	10	40	29
(D)	DOZ	3	3		10	3	3	
	D645							3
難燃性 (UL94V)		V-2	規格外	V-2	V-2	規格外	V-2	V-2
アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )		2	50	4	16	30	2	4
荷重たわみ温度 (°C)		65	48	60	47	57	60	61

## 【0089】

表1及び表2から明らかなように、実施例1～9の射出成形体は、UL94に基づく難燃性がV-2、アイゾット衝撃強度が5 kJ/m<sup>2</sup>以上、荷重たわみ温度が50℃以上であり、難燃性、耐衝撃性及び耐熱性がともに優れていることが分った。

一方、表3から明らかなように、比較例1, 3, 6, 7の射出成形体は、難燃性、耐熱性に優れているものの、アイゾット衝撃強度が5 kJ/m<sup>2</sup>未満であり、耐衝撃性に劣るものであった。比較例2の射出成形体は、アイゾット衝撃強度に優れているものの、難燃性が規格外、荷重たわみ温度が50℃未満であり、難燃性、耐熱性に劣るものであった。比較例4の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性に優れているものの、荷重たわみ温度が50℃未満であり、耐熱性に劣るものであった。比較例5の射出成形体は、耐衝撃性、耐熱性に優れているものの、難燃性は規格外であり、難燃性に劣るものであった。このように比較例1～7の射出成形体は、難燃性、耐衝撃性、耐熱性の1つ以上において実用不可能なものであった。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 難燃性だけでなく、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えた難燃性射出成形体を提供せんとする。

【解決手段】 乳酸系樹脂（A）と、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのいずれか或いは両方（B）と、シランカップリング剤によって表面処理を施された金属水酸化物（C）と、分子量200～2000の範囲にあるエステル化合物（D）とを含有して射出成形体を製造することにより、JIS K 7110によるアイゾット衝撃強度が5 kJ/m<sup>2</sup>以上であり、JIS K 7191による荷重たわみ温度が50℃以上である難燃性射出成形体を得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 3 1 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 7 2 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 6 日  
新規登録  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
三菱樹脂株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**